

Sulfat,  $[(\text{NH}_3)_5 \text{Co} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Co} (\text{NH}_3)_5]_2 (\text{SO}_4)_5 + 3 \text{H}_2 \text{O}$ .

Wird eine wäßrige Lösung des Bromids mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfat versetzt, so füllt sich die Flüssigkeit momentan mit feinen, rosaroten Nadelchen, die sich aber bald wieder vollständig auflösen, worauf sich das Sulfat aus der roten Lösung langsam in kleinen, leuchtend roten Nadeln und dünnen Prismen ausscheidet. Dieselbe eigentümliche Erscheinung beobachtet man auch bei der Darstellung des Sulfats aus Chlorid oder Nitrat.

Nach einigen Stunden ist die Mutterlauge nur noch schwach rosarot gefärbt und das Sulfat fast quantitativ abgeschieden. Es wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Sulfat ist in Wasser mit schwach rosaroter Farbe sehr schwer löslich.

0.1085 g Sbst.: 0.0589 g  $\text{CoSO}_4$ .—0.1096 g Sbst.: 25.9 ccm N (17°, 736.5 mm).  
— 0.1111 g Sbst. bei 85°: 0.0054 g Verlust und 0.1134 g  $\text{BaSO}_4$ .

$[\text{Co}_2 (\text{NH}_3)_{10} \text{NH}_2]_2 (\text{SO}_4)_5 + 3 \text{H}_2 \text{O}$ .

Ber. Co 20.65, N 26.98,  $\text{SO}_4$  42.00,  $\text{H}_2\text{O}$  4.73.

Gef. » 20.62, » 27.00, » 42.00, » 4.85.

Beim Trocknen bei 85° verhält sich das Sulfat wie das Chlorid und Bromid und verschieden vom Dithionat; es wird nicht zersetzt. Beim Trocknen auf 100° tritt sehr langsam teilweise Zersetzung ein, ein geringer Teil des Salzes löst sich dann in Wasser mit alkalischer Reaktion auf, und aus dieser Lösung fällt Bromammonium etwas gelbes Luteobromid aus.

Meinem Assistenten Hrn. Dr. O. de Vries spreche ich für seine eifrige Mitarbeit bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, September 1908.

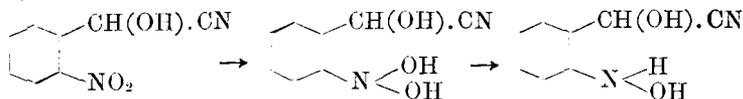
## 612. Arnold Reissert: Am Stickstoff hydroxylierte Indolderivate aus *o*-Nitrophenyl-essigsäure.

(Eingegangen am 30. Oktober 1908.)

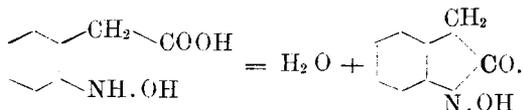
Während im allgemeinen saure Reduktionsmittel eine vollständige Reduktion der aromatischen Nitroverbindungen zu den entsprechenden Aminen herbeiführen, hat man in einzelnen Fällen beobachtet, daß die Reduktionswirkung auch bei Gegenwart von Säuren schon bei einer Zwischenstufe Halt macht. Die auffallendste Beobachtung nach dieser Richtung hin ist von Heller<sup>1)</sup> gemacht worden, welchem es gelang, das *o*-Nitromandelsäurenitril durch Zinkstaub in essigsaurer Lösung zu zwei Verbindungen zu reduzieren, von denen die eine das Hydroxylamidonitril darstellt, während die zweite ohne Sauerstoff-

<sup>1)</sup> Heller, diese Berichte **39**, 2339 [1906].

abspaltung entstanden ist und als Dihydroxylamido-mandelsäurenitril aufgefaßt wird:



Wenn man, von der *o*-Nitrophenylessigsäure ausgehend, die entsprechende Hydroxylamidosäure gewinnen könnte, so war zu erwarten, daß diese Säure unter Wasserabspaltung in ein am Stickstoff hydroxyliertes Oxindol übergehen werde, ganz in derselben Weise wie aus der Amidophenylessigsäure Oxindol entsteht:

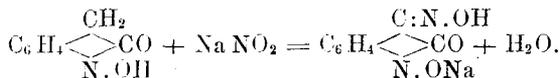


Diese Reaktion läßt sich in der Tat leicht verwirklichen, und zwar durch Reduktion der *o*-Nitrophenylessigsäure mit Zinkstaub und Schwefelsäure bei gewöhnlicher oder besser wenig erhöhter Temperatur. Allerdings tritt dabei auch immer Oxindol auf, indessen gelingt es, das am Stickstoff hydroxylierte Oxindol oder 1,2-Dioxindol als Hauptprodukt zu gewinnen.

Die Verbindung besitzt eine an die Hydroxamsäuren erinnernde Atomgruppierung und zeigt dementsprechend den Charakter einer wenigleich schwachen Säure. Sie löst sich nicht nur in Natronlauge, sondern auch in Carbonaten, und ihre wäßrige Lösung rötet blaues Lackmuspapier. Die Lösungen der Alkalisalze aber zeigen alkalische Reaktion gegen Lackmus.

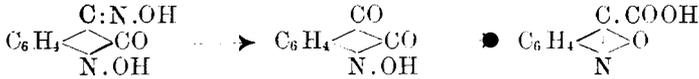
Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe läßt sich leicht durch Acetyl, Benzoyl und Methyl ersetzen und die so entstehenden Substitutionsprodukte des 1,2-Dioxindols sind, ihrer Konstitution entsprechend, nicht mehr in Alkalien löslich.

Mit großer Leichtigkeit gelingt der Ersatz der Methylenwasserstoffatome des Dioxindols durch die Oximgruppe. Da die saure Natur des Dioxindols hinreicht, um in der Hitze Alkalinitrite zu zersetzen, genügt es, die Verbindung mit einer Nitritlösung zu kochen, um das Alkalisalz des Oxims zu erhalten, wobei folgender Vorgang stattfindet:

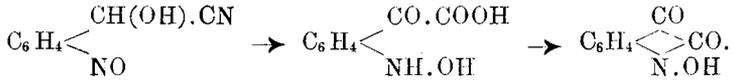


Durch Abspaltung der Isonitrosogruppe und deren Ersatz durch Sauerstoff sollte man zum bisher unbekanntem 1-Oxyisatin gelangen. Nun läßt sich zwar die Abspaltung der Isonitrosogruppe durch Kochen

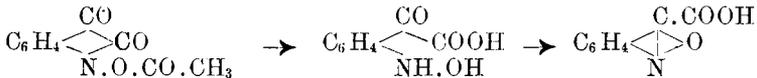
des Oxims mit starker Salzsäure leicht ausführen, man erhält jedoch als Spaltungsprodukt nicht Oxyisatin, sondern die damit isomere Anthroxansäure:



Diese Reaktion ist von besonderem Interesse im Hinblick auf die von Heller (loc. cit.) beobachtete ganz analoge Bildung von Anthroxansäure bei der Verseifung des *o*-Nitrosomandelsäurenitrils. Auch hier sollte man die Bildung von Oxyisatin erwarten:

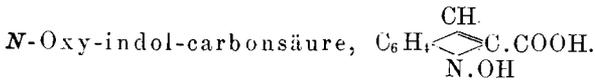


Ferner hat die beschriebene Umwandlung ihr Analogon in der gleichfalls von Heller beobachteten Entstehung der Anthroxansäure an Stelle des Oxyisatins bei der Verseifung des *N*-Acetoxy-isatins mit Alkalien:

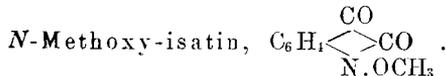


Dennoch läßt sich das Oxy-isatin aus seinem Oxim erhalten, und zwar auf demselben Wege, welcher Baeyer<sup>1)</sup> vom Isatoxim zum Isatin führte, d. h. durch Reduktion des Oxims und darauffolgende Oxydation des Reduktionsprodukts mit Eisenchlorid.

Wir kennen nunmehr eine ganze Reihe von Körpern der Indolreihe, welche an Stelle der ringförmig gebundenen Imidgruppe eine Oximidogruppe enthalten. Die erste hierher gehörige Verbindung wurde von mir<sup>2)</sup> durch alkalische Verseifung des *o*-Nitrobenzyl-malonsäureesters und später<sup>3)</sup> durch Reduktion der *o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure erhalten. Es ist die



Aus ihrem Methylderivat gewann ich<sup>4)</sup> durch Oxyation das



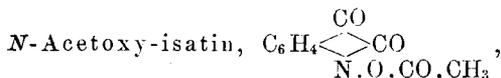
<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte **11**, 1228 [1878].

<sup>2)</sup> Reissert, diese Berichte **29**, 646 [1896].

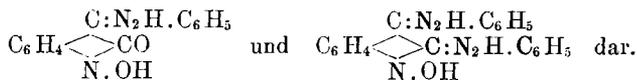
<sup>3)</sup> Reissert, diese Berichte **30**, 1045 [1897].

<sup>4)</sup> Reissert, diese Berichte **29**, 658 [1896].

Vor einigen Jahren stellte dann Heller<sup>1)</sup> das



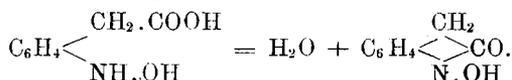
sowie die beiden Phenylhydrazone des *N*-Oxy-isatins:



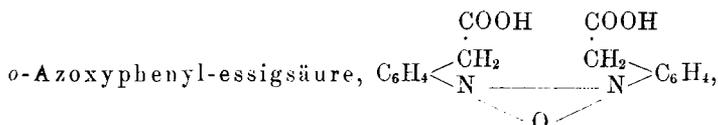
An diese Verbindungen reihen sich nun die im Folgenden beschriebenen Körper an.

### Experimenteller Teil.

Um die Nitrogruppe der *o*-Nitrophenyl-essigsäure zur Hydroxylamingruppe zu reduzieren, bot sich als aussichtsreichster Weg das Verfahren des Patents 89978<sup>2)</sup>, d. h. die Behandlung der neutralisierten und mit Salmiak versetzten Lösung der Säure mit Zinkstaub. Es scheint in der Tat, daß hierbei ein Salz der Hydroxylamidophenyl-essigsäure entsteht, denn beim sofortigen Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit wurde eine Lösung erhalten, welche mit Eisenchlorid die für das 1.2-Dioxindol charakteristische Blaufärbung gab. Die Entstehung des 1.2-Dioxindols kann aber nur so erklärt werden, daß die Hydroxylamidophenyl-essigsäure als Muttersubstanz angenommen wird:



In der alkalischen Lösung (die Reaktionsflüssigkeit enthält nach dem Eintragen des Zinkstaubs freies Ammoniak) scheint aber diese Hydroxylamidosäure sehr rasch verändert zu werden, was auch an dem Umschlag der Farbe der Lösung von hellrot nach gelb erkennbar ist. Beim Ansäuern erhält man eine schwer lösliche, hochschmelzende Säure, welche als



erkannt wurde. Die Säure wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt und so in gelben Nadeln erhalten. Sie schmilzt nach vorheriger Dunkelfärbung und Sintern bei 250—251° unter heftigen Aufschäumen.

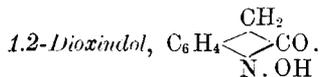
<sup>1)</sup> Heller, diese Berichte **39**, 2345, 2346 [1906].

<sup>2)</sup> Friedländer, Bd. IV, 47.

0.1820 g Sbst.: 0.4099 g CO<sub>2</sub>, 0.0702 g H<sub>2</sub>O. — 0.2910 g Sbst.: 22.4 ccm N (18°, 754 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 61.10, H 4.49, N 8.93.

Gef. » 61.42, » 4.31, » 8.82.



Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man zweckmäßig folgendermaßen:

50 g *o*-Nitrophenyl-essigsäure werden fein gepulvert in ein Gemisch von 750 g Wasser und 112 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und unter beständigem Bewegen der Flüssigkeit am Rührwerk 42 g Zinkstaub (etwas mehr als 2 Atomgewichte) so langsam eingetragen, daß die Temperatur sich dauernd auf 28–34° hält. Nachdem aller Zinkstaub zugesetzt ist, wird noch 3 Stunden gerührt und über Nacht stehen gelassen zwecks vollständiger Abscheidung des entstandenen 1.2-Dioxindols. Man filtriert nun ab, löst den Rückstand in verdünnter Natronlauge, filtriert von einer eventuell zurückbleibenden kleinen Menge Zinkstaub ab und versetzt die klare Lösung mit soviel Salzsäure, daß blaues Lackmuspapier eben noch blau bleibt, wodurch eine kleine Menge ungelöstes Zinkhydroxyd gefällt wird. Nach dessen Entfernung versetzt man weiter mit Salzsäure, bis rotes Lackmuspapier nicht mehr gebläut wird, und läßt zur Abscheidung des Dioxindols wiederum über Nacht stehen. Aus der Mutterlauge des Dioxindols fallen weitere Säuremengen etwas unveränderte Nitrophenyl-essigsäure. Die schwefelsaure Reaktionsflüssigkeit scheidet meistens bei langem Stehen kleine Mengen Oxindol in schneeweißen Krystallen ab.

Die Ausbeute an Dioxindol betrug 23.2 g = 56% der Theorie.

Es ist nicht erforderlich, die *o*-Nitrophenyl-essigsäure in trockenem Zustande darzustellen, sondern man kann das 1.2-Dioxindol direkt aus der *o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure erhalten, indem man diese mit Wasserstoffsperoxyd zur *o*-Nitrophenyl-essigsäure oxydiert und die letztere gleich weiter verarbeitet, ohne sie aus der Lösung zu entfernen. Bei dieser Darstellung der *o*-Nitrophenyl-essigsäure ist ein Überschuß von Natronlauge, wie ich ihn früher<sup>1)</sup> angegeben habe, nicht erforderlich. Die Reaktion verläuft ebenso gut in neutraler Lösung.

150 g *o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure werden in der erforderlichen Menge verdünnter Natronlauge gelöst und am Rührwerk unter direkter Eiskühlung mit soviel 3-prozentigem Wasserstoffsperoxyd versetzt, bis eine mit Natronlauge übersättigte Probe nicht mehr die rotbraune Färbung der alkalischen Lösungen der Nitrophenyl-brenztraubensäure zeigt. Die eventuell filtrierte Lösung wird mit 650 g 50-prozentiger Schwefelsäure versetzt und mit 113 g Zinkstaub in der oben angegebenen Weise reduziert. Ausbeute 64.4 g Dioxindol = 60% der Theorie.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **30**, 1043 [1897].

Das Dioxindol läßt sich aus viel siedendem Wasser umkrystallisieren und wird auf diese Weise in Gestalt kleiner, harter, farbloser Rhomben erhalten, welche sich so aneinander reihen, daß sägeartige Gebilde entstehen. Beim Reiben werden die Krystalle stark elektrisch. Sie lösen sich ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwer in Äther, Benzol, kaltem Wasser, leichter in Eisessig und Aceton und sind unlöslich in Benzin und Petroleumäther. In Mineralsäuren sind sie unlöslich, lösen sich dagegen in kaustischen und kohlen-sauren Alkalien. Der Sodalösung wird die Verbindung durch Äther nicht entzogen, sie löst sich also in Soda unter Salzbildung. Die wäßrigen Lösungen des 1.2-Dioxindols röten blaues Lackmuspapier, während die Lösung des Natriumsalzes rotes Lackmuspapier bläut. Setzt man zu einer solchen Natriumsalzlösung eine unzureichende Menge Salzsäure, so entsteht eine Lösung von amphoterer Natur, indem rotes Lackmuspapier gebläut, blaues dagegen, wenn auch nur vorübergehend, gerötet wird.

Sehr charakteristisch für das Dioxindol ist die prächtig blaue Färbung, welche entsteht, wenn man eine kalte, wäßrige Lösung mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt. Die Färbung verschwindet allmählich unter Ausscheidung schmutzig braunvioletter Flocken.

Vom 2.3-Dioxindol ist die vorliegende Verbindung durch diese Eisenchlorid-Reaktion sowie durch ihre Luftbeständigkeit scharf unterschieden. Ferner gibt sie nicht wie das 2.3-Dioxindol auf Zusatz von Ammoniak zu ihrer alkoholischen Lösung Violett-färbung.

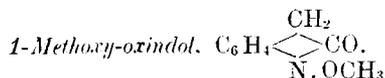
0.2771 g Sbst.: 0.6508 g CO<sub>2</sub>, 0.1237 g H<sub>2</sub>O. — 0.3181 g Sbst.: 24.8 ccm N (16°, 754 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 64.40, H 4.73, N 9.41.  
Gef. » 64.05, » 4.99, » 9.02.

Die Substanz ist sehr schwer verbrennbar.

Das als Nebenprodukt bei der Darstellung des 1.2-Dioxindols auftretende Oxindol zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den konstanten Schmp. 126°. Da in der Literatur der Schmp. 120° angegeben ist, wurde die Substanz zu ihrer Identifizierung analysiert.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO. Ber. C 72.12, H 5.30, N 10.55.  
Gef. » 71.92, » 5.55, » 10.47.



Die Methylierung des Dioxindols gelingt leicht durch Einwirkung von Dimethylsulfat.

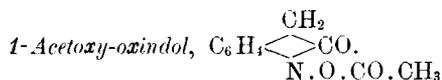
10 g 1.2-Dioxindol werden in 120 ccm verdünnter Sodalösung gelöst und mit 10 g Dimethylsulfat am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade 10 Minuten lang erwärmt. Dabei scheidet sich unter schwacher Rosafärbung

der Flüssigkeit die Methoxyverbindung zum Teil ölig aus. Beim Erkalten erstarrt das Öl, und es krystallisieren feine Nadeln aus. Durch Ausäthern der Mutterlauge der Reaktionsflüssigkeit wurden noch geringe Mengen derselben Substanz gewonnen. Die Ausbeute beträgt 9.8 g = 90 % der Theorie.

Das Methoxy-oxindol wird aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält feine, farblose, starklichtbrechende, mehrere Zentimeter lange Stäbchen oder federartige Kryställchen vom Schmp. 88.5°. Die Verbindung löst sich ziemlich reichlich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, wenig in Petroläther.

0.1619 g Sbst.: 0.3950 g CO<sub>2</sub>, 0.0831 g H<sub>2</sub>O. — 0.2563 g Sbst.: 18.9 ccm N (14°, 742 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 66.22, H 5.56, N 8.60.  
Gef. » 66.54, » 5.74, » 8.47.



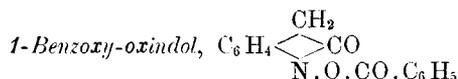
Die Acetylverbindung läßt sich nach der Schotten-Baumannschen Methode darstellen.

3 g Dioxindol werden in überschüssiger, verdünnter Sodalösung gelöst und unter Schütteln allmählich 3 ccm Essigsäureanhydrid zugetropft. Die Acetylverbindung scheidet sich sofort aus. Erhalten 3 g.

Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisiert die Verbindung in farblosen, derben, bei 101° schmelzenden Nadelchen. Sie löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol, etwas schwerer in Äther, sehr leicht in Benzol, Aceton und Eisessig, kaum in Petroläther.

0.1426 g Sbst.: 0.3266 g CO<sub>2</sub>, 0.0637 g H<sub>2</sub>O. — 0.2978 g Sbst.: 19.8 ccm N (14°, 748 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 62.80, H 4.74, N 7.34.  
Gef. » 62.46, » 5.00, » 7.69.



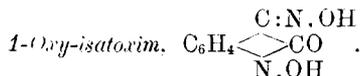
Zur Darstellung des Benzoylprodukts wurden 3 g Dioxindol in überschüssiger, verdünnter Sodalösung gelöst und 3 g Benzoylchlorid unter Schütteln langsam zugetropft. Es entsteht ein körniger, schwach gefärbter Niederschlag.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet der Körper kleine, schwach rötliche Kryställchen, welche unter dem Mikroskop die Form breiter, rechtwinklig abgeschnittener Stäbchen zeigen. Er schmilzt bei 124—125°, löst sich leicht in heißem Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig und Aceton, schwer in Äther und ist fast unlöslich in Wasser und Petroläther.

0.1884 g Sbst.: 0.4900 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O. — 0.2297 g Sbst.: 11.5 ccm N (16°, 754 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 71.20, H 4.30, N 5.50.

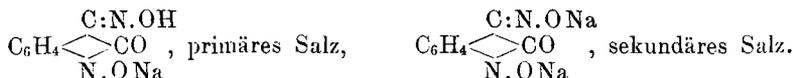
Gef. » 70.93, » 4.35, » 5.79.



Die Darstellung dieser Verbindung gestaltet sich infolge der schwach sauren Natur des Dioxindols sehr einfach. Man braucht dieses nur in einer wäßrigen Nitritlösung zu kochen, um das Natriumsalz des Oxims zu erhalten. Da dieses Salz erst allmählich sich bildet, aber durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt wird, verfährt man so, daß man nur wenige Minuten kocht, dann heiß von dem äußerst schwer löslichen Salz abfiltriert, die Mutterlauge wieder kocht und so fort, bis auch bei längerem Kochen nichts mehr ausfällt. Es zeigte sich, daß man mit einem Überschuß an Nitrit bessere Ausbeuten erhält als mit der berechneten Menge.

10 g Natriumnitrit werden in 100 g Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, 10 g gepulvertes Dioxindol eingetragen und gekocht. Die Lösung färbt sich rot, und bald beginnt die Ausscheidung feuerroter Kriställchen. Man kocht noch wenige Minuten, filtriert heiß und kocht die Mutterlauge von neuem. Die zuletzt ausfallenden Anteile sind weniger lebhaft gefärbt. Im ganzen wurden erhalten 11.6 g Natriumsalz = 86 % der Theorie.

Um aus dem Natriumsalz die freie Verbindung zu erhalten, löst man es zweckmäßig zunächst in wenig Natronlauge und fällt dann das Oxim durch raschen Zusatz von überschüssiger Salzsäure aus. Die Eigenschaft des Natriumsalzes, in Wasser äußerst schwer, dagegen in Natronlauge leicht löslich zu sein, beruht offenbar darauf, daß mit Natronlauge ein zweites sekundäres Natriumsalz entsteht. Die Konstitution dieser Natriumsalze läßt sich folgendermaßen formulieren:



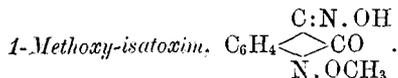
Diese Anschauung wird dadurch bestätigt, daß Kohlensäure aus der Lösung des primären Salzes in Natronlauge dieses Salz wieder ausfällt.

Das freie Oxim wird durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Es bildet gelbe Nadelchen vom Schmp. 223° nach vorherigem Sintern. Beim Schmelzen tritt heftiges Aufschäumen ein.

Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol, heißem Eisessig und Aceton, schwer in Äther, nicht in Benzol, Chloroform und Petroläther.

0.2181 g Sbst.: 0.4292 g CO<sub>2</sub>, 0.0743 g H<sub>2</sub>O. — 0.1982 g Sbst.: 26.2 ccm N (15.8°, 746 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 53.90, H 3.40, N 15.76.  
Gef. » 53.67, » 3.81, » 15.17.



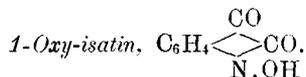
Auch aus dem methylierten Dioxindol wurde das entsprechende Isatoxim dargestellt.

5.8 g Methoxy-oxindol werden in 30 ccm Alkohol in der Wärme gelöst, zu der erkalteten Lösung 2.6 g Natriumnitrit in 10 g Wasser zugesetzt und unter Schütteln und Kühlung 13 g 10-proz. Salzsäure zugetropft. Hierbei findet auch beim Stehen der Flüssigkeit keine Reaktion statt. Werden nun unter Kühlung und Umschütteln 14.5 g 10-proz. Natronlauge zugetropft, so färbt sich die vorher gelbe Lösung rot. Man verdampft den Alkohol im Wasserbade, nimmt mit Wasser auf, wobei geringe Mengen unveränderter Substanz zurückbleiben, und fällt die wäßrige Lösung mit Salzsäure.

Das Oxim wird zur Reinigung mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, wobei dunkle harzige Verunreinigungen zurückbleiben. Man erhält hellgelbe, feine Nadelchen, die bei 172° unscharf schmelzen. Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in Chloroform, schwerer in Äther, schwer in Benzol und kaum in Petroläther. Beim längeren Kochen mit konzentrierter Salzsäure verwandelt sie sich in eine braune, alkalilösliche Masse.

0.2386 g Sbst.: 0.4918 g CO<sub>2</sub>, 0.0961 g H<sub>2</sub>O. — 0.2173 g Sbst.: 27 ccm N (10° 754 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 56.22, H 4.20, N 14.62.  
Gef. » 56.22, » 4.50, » 14.76.



Versuche, eine direkte Oxydation des 1.2-Dioxindols zum Oxyisatin durch Eisenchlorid, Chromsäure und Salpetersäure hervorzurufen, ergaben kein befriedigendes Resultat. Es entstehen bei der Einwirkung dieser Oxydationsmittel auf die Lösungen des Dioxindols allerdings gelbrote Lösungen, aus denen sich durch Äther kleine Mengen einer Substanz extrahieren lassen, welche die Indophenin-Reaktion gibt, doch wird die Hauptmenge des Dioxindols in dunkel gefärbte undefinierbare Produkte verwandelt.

Einen besseren Erfolg konnte ich durch Reduktion des Oxyisatoxims und darauf folgende Oxydation des wahrscheinlich entstandenen Amidodioxindols mit Eisenchlorid erzielen. Allerdings gelang es auch

hier nicht, das Reaktionsprodukt in analysenreiner Form zu gewinnen, da es zu zersetzlich ist, um eine Reinigung und Trennung von der stets gleichzeitig auftretenden Anthroxansäure zu ermöglichen, doch zeigte die entstehende Substanz intensive Indophenin-Reaktion und gab mit Phenylhydrazin einen Niederschlag, welcher aus dem schon von Heller (l. c.) dargestellten Phenylhydrazon des Oxyisatins bestand. Eine Reduktion der am Stickstoff haftenden Hydroxylgruppe hatte also nicht oder doch nicht in beträchtlichem Maße stattgefunden. Die Lösung des 1-Oxyisatinoxims in Natronlauge wird durch Zinkstaub in der Kälte nicht entfärbt, setzt man aber dem Gemisch genügende Mengen Salmiak zu, so findet beim Schütteln rasch Entfärbung statt. Man verfährt am besten folgendermaßen:

5 g Oxim werden mit soviel sehr verdünntem Ammoniak behandelt, daß alles in Gestalt des schwer löslichen Ammoniumsalzes in Lösung geht, 10 g Salmiak zugesetzt und mit soviel Zinkstaub in kleinen Portionen geschüttelt, daß vollständige Entfärbung eintritt. Man saugt nun vom Zinkstaub ab, wobei die Lösung sich schwach rötlich färbt, setzt Salzsäure im Überschuß und darauf eine Lösung von 10 g Eisenchlorid zu und erwärmt auf dem siedenden Wasserbade, bis die anfangs bräunlichgelbe Färbung der Flüssigkeit rein rot geworden ist. Die Lösung wird zunächst einmal mit wenig Äther ausgeschüttelt, wodurch die Hauptmenge der Anthroxansäure entfernt wird, und dann mit Äther erschöpft

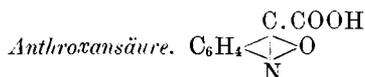
Der Rückstand der ersten Ätherextraktion gibt nur eine schmutzige-rote Färbung mit Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol; er wird in Soda gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus Wasser wiederholt umkrystallisiert. Man erhält schwach bräunliche Nadelchen, die für sich bei 192° und mit Anthroxansäure gemischt bei 195° schmolzen, keine Indophenin-Reaktion mehr gaben und durch Erwärmen mit Ammoniak und Eisenvitriol in Isatin übergeführt werden konnten. Demnach lag Anthroxansäure vor.

Der Rückstand der späteren Ätherextrakte zeigte die Gestalt orangefarbener, kleiner Kryställchen, die aber noch nicht rein waren. Er besteht zum größten Teil aus Oxyisatin und ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Auf Zusatz von Phenylhydrazinacetat fällt aus der wäßrigen Lösung ein gelber Niederschlag von 1-Oxyisatin-phenylhydrazon, welches aus seiner Lösung in viel Eisessig auf Zusatz von heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung in kleinen, weichen, wolligen Nadelchen krystallisiert, die bei langsamem Erhitzen bei 218—219°, bei raschem Erhitzen bei 221° schmelzen (Heller 220°). In Wasser ist die Verbindung fast unlöslich, in Alkohol löst sie sich selbst beim Kochen sehr schwer, etwas leichter in Eisessig, woraus sie jedoch erst auf Wasserzusatz auskrystallisiert; leicht löst sie sich nur in Aceton und heißem Chloroform.

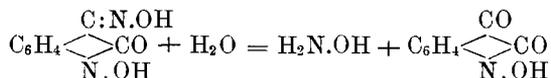
0.1546 g Sbst.: 0.3756 g CO<sub>2</sub>, 0.0636 g H<sub>2</sub>O. — 0.2057 g Sbst.: 28.8 ccm N (10°, 750 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 66.35, H 4.38, N 16.63.

Gef. » 66.26, » 4.59, » 16.55.



Bei dem Versuch, das Oxim des Oxyisatins durch Erhitzen mit starker Salzsäure gemäß der Gleichung:



zu spalten, wurde anstatt des zu erwartenden Oxyisatins in guter Ausbeute Anthroxansäure erhalten. 5 g Oxim werden in 100 g siedendem Wasser gelöst, 40 g 37-proz. Salzsäure zugesetzt und gekocht. Die Farbe der Lösung wird heller, und bald krystallisieren weiche, gelbliche Nadelchen aus. Wenn deren Menge sich nicht mehr vermehrt, läßt man erkalten, saugt ab und krystallisiert die Säure aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle um.

Die Anthroxansäure krystallisiert in weichen, farblosen Nadelchen, welche bei 196° unter heftigem Aufschäumen schmelzen. Heller (l. c.) gibt den Schmelzpunkt zu 200° an, Schillinger und Wleügel<sup>1)</sup> zu 190—191°.

Bei der Reduktion mit Ammoniak und Eisenvitriol entsteht Isatin.

0.2496 g Sbst.: 0.5386 g CO<sub>2</sub>, 0.0777 g H<sub>2</sub>O. — 0.2414 g Sbst.: 17.9 ccm N (15.5°, 752 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 58.90, H 3.07, N 8.60.

Gef. » 58.85, » 3.48, » 8.58.

Hrn. Dr. W. Glahn, welcher mich bei dieser Arbeit unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle meinen Dank.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **16**, 2224 [1883].